



TITLE:

ガラス転移における履歴と記憶(基  
研研究会「ソフトマターの物理学  
,研究会報告)

AUTHOR(S):

宮本, 嘉久; 山尾, 裕美; 関本, 謙

---

CITATION:

宮本, 嘉久 ...[et al]. ガラス転移における履歴と記憶(基研研究会「ソフトマターの物理学」,研究会報告). 物性研究 2002, 79(2): 183-184

ISSUE DATE:

2002-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97371>

RIGHT:

## ガラス転移における履歴と記憶

京大・総人 宮本 嘉久、京大・人環 山尾 裕美、京大・基研 関本 謙

1. はじめに ガラス転移や塑性変形、破壊などの現象は系の特徴的時間と観測時間との相対的時間スケールの交替と見ることができる。これらの現象は凍結された構造をもつこと、過去の記憶をもつことによっても特徴づけられる。緩和時間は温度だけでなく、他の変数にも依存する。ここでは系の緩和時間、ガラス状態を制御する変数として一軸変形を取り上げ、大変形が可能で、流れないという性質をもつ架橋ゴムを素材として用いたガラスーゴム転移挙動の実験結果を紹介し、線形レオロジーの自然な拡張として得られる現象論よりガラスの状態変数、即ち記憶について議論する [1]。

2. 実験と結果 試料として架橋イソプレンゴム(東洋ゴム工業(株))を用い、次の方法で履歴の異なる伸長ガラス試料を準備した。

Protocol-HT: 室温のゴム状態で4倍に伸長した後、 $-100^{\circ}\text{C}$  (ガラス状態) に急冷。

Protocol-GT: 自然長のまま $-61^{\circ}\text{C}$  (ガラス転移領域) に急冷、

→ 4倍に伸長(歪速度  $0.045\text{s}^{-1}$ )、

→ 数種の時間 aging(図1、挿入図)、

→  $-100^{\circ}\text{C}$  (ガラス状態) に冷却。

これらの伸長ガラスを $-100^{\circ}\text{C}$ で張力を開放(このときの収縮は高々1%である)した後、試料長を固定して昇温( $1\text{K/min}$ )し、張力の温度変化を測定した。結果を図1(HT、GT)に示す。Protocol-HTではガラス状態にある間は張力が発生せず、ガラスーゴム転移に伴いゴムの張力が回復する。一方、protocol-GTでは低温の張力0から高温のゴム状態での値へと変化する過程で張力が極大を示し、aging(応力緩和)時間とともに張力が有限の値となる温度が上昇、張力の極大値が減少する。

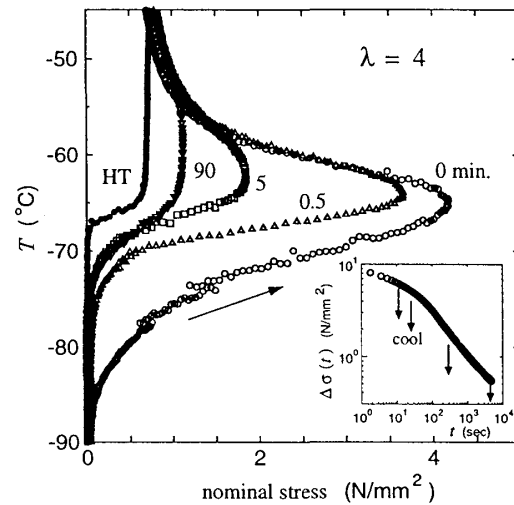


図1: Stress recovery on heating from the glass. •, protocol HT. Protocol GT: aging time, ○, 10 s, △, 0.5 min, □, 5 min, ▽, 90 min. Inset: The aging of stress at  $T = -61^{\circ}\text{C}$ .

3. 現象論モデルと記憶 ゴムに生じる張力は現在時刻  $t$  での歪  $\gamma(t)$  によって決まるゴムの自由度による成分  $\sigma_R$  と、歪の変化あるいは過去の歪  $\gamma(t')$  と現在の歪との相違によって生じ、時間とともに減衰していく成分の和とできる。後者に対して線形のレオロジーを適用し、各時刻での緩和時間は温度と歪で決まるとすれば、歪  $\gamma(t')$  と温度  $T(t')$  が履歴をもつ場合 ( $t' < t$ )、時刻  $t$  での張力  $\sigma(t)$  は次式で与えられる。

$$\sigma(t) = \sigma_R(T(t), \gamma(t)) + G_{\infty} \int_{-\infty}^t [\gamma(t) - \gamma(t')] \frac{\partial G(\tilde{t}(t, t'))}{\partial t'} dt' . \quad (1)$$

$G_{\infty}$  は  $T_g$  より十分低温での弾性率、 $G(z)$  は還元緩和関数で、 $G(0) = 1$  より  $G(\infty) = 0$  へと緩和する。 $G(z)$  の引数  $\tilde{t}(t, t') \equiv \int_{t'}^t [\tau(T(u), \gamma(u))]^{-1} du$  は各時刻での緩和時間  $\tau(T, \gamma)$  で測った  $t'$

と  $t$  間の固有 (経過) 時間である。式 (1) の被積分項は、過去と現在に歪の差により生じ得る張力  $G_{\infty}(\gamma(t) - \gamma(t'))$  のうち  $\frac{\partial g(\tilde{t}(t, t'))}{\partial t'}$   $dt'$  だけの部分が現在の張力に寄与すること、つまり、現在の歪との差に応じて  $[t', t' + dt']$  間に生成した多くの硬いバネが固有時間  $\tilde{t}(t, t')$  とともにその数を減少していくことを示している。

試料履歴の模式図を図 2 に示す (aging 過程は示していない)。 $t_0$  は  $T_g$  よりも十分低温に到達した時刻、 $t_1$  は低温で張力を解放した時刻、 $t_2$  は再昇温を始めた時刻を示している。高温で変形させた場合 (HT) は系の緩和時間は十分短く、変形中に系は緩和してしまっており、式 (1) の右辺は  $\sigma_R$  に等しい。低温になると ( $t_0 < t < t_2$ )、 $G(\tilde{t}(t, t'))$  は 0 から 1 に急に増加し、積分項は  $\sim G_{\infty}(\gamma(t) - \gamma(t'))$  となる。ガラス状態では固有時間  $\tilde{t}(t, t')$  は経過せず、時刻  $t_1$  で張力を 0 にすると、このときの歪  $\gamma_1 \equiv \gamma(t_1)$  は

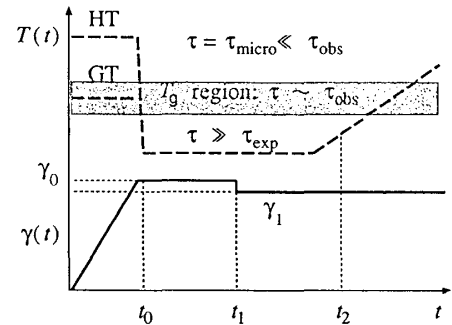


図 2: Diagram of sample history.

$$0 = \sigma_R(T(t), \gamma_1) + G_{\infty} \int_{-\infty}^{t_0} [\gamma_1 - \gamma(t')] \frac{\partial G(\tilde{t}(t_0, t'))}{\partial t'} dt' \quad (2)$$

で与えられる。protocol-HT では右辺第 2 項は  $G_{\infty}(\gamma_1 - \gamma_0) < 0$  となる。これは伸ばされたゴム弾性の柔らかいバネとわずかに縮められた硬いバネがバランスしていることを示している。歪を  $\gamma_1$  に固定して昇温し、ガラス転移域の温度になったとき、 $\tilde{t}(t, t')$  は急に増加して式 (1) の右辺第 2 項は 0 になり、ゴム弾性  $\sigma_R$  のみが残る (図 1, HT)。

ガラス転移領域で変形させた場合 (GT)、変形時の緩和時間が観測の時間スケールと同程度で式 (1) の積分項が無視できず、張力バランスの式 (2) の被積分項は  $t_0$  より緩和時間程度以前の  $t'$  まで値をもっている ( $t = t_1$ )。この状態から再昇温したとき ( $t > t_2$ )、固有経過時間は  $\tilde{t}(t, t') = \tilde{t}(t_0, t') + \tilde{t}(t, t_2)$  と表され、 $\tilde{t}(t, t_2)$  は  $t'$  に依存しない。ゴム  $\rightarrow$  ガラス転移以前の固有時間を  $z \equiv \tilde{t}(t_0, t')$ 、ガラス  $\rightarrow$  ゴム転移後の固有時間を  $\alpha \equiv \tilde{t}(t, t_2)$  とすると、 $t > t_2$  では緩和関数  $G(z)$  は共通の因子  $\alpha$  だけ固有経過時間が長い方にずれることになる、i.e.,  $G(z) \rightarrow G(z + \alpha)$ 。すべての値に対して  $G(z) \propto G(z + \alpha)$  でない限り、 $t > t_2$  での  $\alpha$  の増加に対して式 (2) のバランスは崩れることになる。これが図 1(protocol-GT) の張力の極大が表す記憶効果の起源である。上の比例関係が成立するのは  $G(z)$  が 1 つの指数関数で表される場合 ( $G(z) \propto e^{-z}$ ) であり、ガラス転移を特徴づける緩和 ( $\alpha$  緩和) は一般に単純な指数緩和ではないことは良く知られている。 $t = t_1$  で張力を開放したとき、伸ばされた柔らかいバネと、少数の伸ばされた ( $\gamma_1 - \gamma(t') > 0$ ) 硬いバネおよび、わずかに縮められた ( $\gamma_1 - \gamma_0 < 0$ ) 数多くの硬いバネとが釣り合っている。再昇温において ( $t > t_2$ )、これらの硬いバネが同じ割合で記憶を失っていくのではなく、緩和の度合いが小さい硬いバネほどその記憶を速く失うために低温から張力が発生することになる。

特に重要な結果は、張力  $\sigma(t)$  がガラス化時の 1 つあるいは少数の「秩序変数」で記述されるのではなく、ガラス化前の制御パラメータ (歪、温度) の履歴に依存すること、すなわち、ガラス状態で記憶されているのはガラス化前の「歴史」であるという点である。

## 参考文献

- [1] Y. Miyamoto et al., cond-mat/0111005, Phys. Rev. Lett., **88**, (2002) 225504.